

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie de l'environnement

Expérimentation de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire : (Eau+1-Propanol+Hexane) à T= 298K

Présenté par :
BAIDJI RAAFAT

Devant le jury composé de :

Président : Mr. NEDJAR Zoheir
Encadreur : Mr. MERZOUGUI Abdelkrim
Examineur : Mr. Hamdi Ines

Promotion Juin 2017

Liste des figures

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure.I.1.	Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires	9
Figure.II.1.	réaction soluté solvant	15
Figure.II.2.	Phénomène de la solvatation d'un solide	16
Figure.II.3.	Phénomène de la solvatation de l'eau avec un cation	17
Figure.II.4.	Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl)	17
Figure.III.1.	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (0%)} (3) à 25°C.	23
Figure.III.2.	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + Eau (3) à T = 298.15 K	24
Figure.III.3.	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (5%)} (3) à 25°C.	25
Figure.III.4.	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (5%)}(3) à 25°C.	25
Figure.III.5.	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (10%)} (3) à 25°C.	27
Figure.III.6.	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (10%)}(3) à 25°C.	28
Figure.III.7.	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (15%)} (3) à 25°C.	29
Figure.III.8.	Les données d'équilibres (Tie-line et courbe de miscibilité) du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (15%)}(3) à 25°C.	30

Liste des figures

Figure.III.9.	Comparaison de l'effet de NaCl sur le diagramme de phases du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl}(3) à T = 298.15 K et P = 1atm	30
Figure.III.10.	Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction molaire en 1-propanol dans la phase aqueuse du système ternaire {Eau+NaCl} (1)+1-Propanol(2) +Hexane(3), à 298K	32
Figure.III.11.	Evolution des sélectivités en fonction de la fraction molaire en 1-propanol dans la phase aqueuse du système ternaire {Eau+NaCl} (1)+1-Propanol(2) +Hexane(3), à 298K.	33

Liste des tableaux

Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau III.1.	Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés	20
Tableau III.2.	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ NaCl (0%)} (1) +1-propanol (2) + Hexane (3) à 25°C.	22
Tableau III.3.	: la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (0%)}(3) à T = 298.15 K	23
Tableau III.4.	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ NaCl (5%)} (1) +1-propanol (2) + Hexane (3) à 25°C.	24
Tableau III.5.	la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (5%)} (3) à T = 298.15 K	26
Tableau III.6.	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ NaCl (10%)} (1) +1-propanol (2) + Hexane (3) à 25°C.	26
Tableau III.7.	la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (10%)} (3) à T = 298.15 K	27
Tableau III.8.	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : {Eau+ NaCl (15%)} (1) +1-propanol (2) + Hexane (3) à 25°C.	28
Tableau III.9.	la composition des lignes d'équilibre "liquide-liquide" du système : Hexane (1) + 1-propanol (2) + {Eau+ NaCl (15%)} (3) à T = 298.15 K	29
Tableau III.10.	Coefficient de distribution(D) et la sélectivité (S) du système : {Eau+NaCl}(1) +1-Propanol(2) +Hexane(3), à 25°C.	32

Sommaire

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	i
LISTE DE FIGURES	ii
LISTE DES TABLEAUX	iii
Introduction générale	1

CHAPITRE I : GENERALITE SUR L'EQUILIBRE DE L'EXTRACTION

LIQUIDE – LIQUIDE

I.1	Introduction	2
I.2	Définition	2
I.3	Principe de l'extraction liquide-liquide	3
I.4	Les paramètres caractérisant l'efficacité de l'extraction liquu-liqu	3
I.4.1	Coefficient de distribution	3
I.4.2	Facteur de séparation	4
I.4.3	Sélectivité	4
I.5	Critère de choix de solvant	5
I.5.1	Efficacité de solvant	5
I.5.2	Régénération du solvant	6
I.5.3	Propriétés physico-chimique	6
I.5.4	Propriétés environnementales	6
I.5.5	Coût du solvant	6
I.6	Critères de choix du diluan.....	7
I.7	les Avantages de l'extraction liquide – liquide	8
I.8	Applications de l'extraction dans l'industrie	8
I.8.1	Applications en chimie minérale	8
I.8.2	Applications en chimie organique	8

Sommaire

I.9	Diagrammes de phase ternaire	9
	Références bibliographiques citées dans le chapitre I	11

CHAPITRE II : L'EFFET DE SEL SUR L'EQUILIBRE

ENTRE PHASES LIQUIDES

II.1	l'effet de sel	12
II.1.1	signification générale de l'effet "salting out"	13
II.2	theorie de l'effet de sel	13
II.2.1	theorie d'hydratation	13
III.2.2	theorie électrostatique	14
III.2.3	theorie de pression interne	15
III.3	la solvation dans les solutions aqueuses des sels	15
	Références bibliographiques citées dans le chapitre II	19

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE ET

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1	Procédure expérimentale	20
III.1.1	Produits chimiques utilisés	20
III.1.2	Matériels	20
III.1.3	Techniques expérimentales	21
III.1.3.1	Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires	21
III.1.3.2	Construction des droites d'équilibres (tie-line) pour les systèmes ternaires	21
III.2	Résultats expérimentaux	22

Sommaire

III.2.1.	Système (Eau+Propanol+hexane) à 25°C	22
III.2.1.1.	Courbe de miscibilité	22
III.2.1.2	Les droites d'équilibres (Tie-Line)	23
III.2.2	Système (Eau+Propanol+hexane + NaCl (5%)) à 25°C	24
III.2.2.1	Courbe de miscibilité	24
III.2.2.2	Les droites d'équilibres (Tie-Line)	25
III.2.3	Système (Eau+Propanol+hexane + NaCl(10%)) à 25°C	26
III.2.3.1	Courbe de miscibilité	26
III.2.3.2	Les droites d'équilibres (Tie-Line)	27
III.2.4	Système (Eau+Propanol+hexane + NaCl(15%)) à 25°C	28
III.2.4.1	Courbe de miscibilité	28
III.2.4.2	Les droites d'équilibres (Tie-Line)	29
III.2.5	Comparaison de l'effet de sel	30
III.3	Paramètre de suivi l'équilibre liquide-liquide	31
III.3.1	Le coefficient de distribution ou de partage	31
III.3.2	Facteur de Sélectivité(S)	31
	Références bibliographiques citées dans le chapitre III	34
	Conclusion générale	35
	Résumé	

Résumé

Résumé

Les données d'équilibre liquide-liquide du système pseudo-ternaire (eau + 1-Propanol + Hexane+sel) sont mesurées à $T = 25^{\circ}\text{C}$. Le sel est le chlorure de sodium (NaCl). Les résultats obtenus ont été comparés aux données expérimentales d'équilibre liquide-liquide pour le système ternaire sans sel. De cette façon, l'effet de sel pourrait être évalué.

Abstract

Liquid-liquid equilibrium data of pseudo-ternary system (Water+1-Propanol+Hexane) were measured at 25°C . The salt is sodium chloride. The results were compared with experimental liquid-liquid equilibrium data for the ternary, salt-free system. In this way, the salt effect could be evaluated.

Introduction generale

INTRODUCTION GENERALE

Les données d'équilibre de liquide-liquide (LLE) des systèmes ternaires sont très importantes pour la simulation, la conception, l'optimisation et le contrôle des procédés industriels. L'effet de sel sur l'équilibre entre les phases liquides est le sujet d'un grand d'intérêt ces dernières années.

L'objectif de ce mémoire de fin d'études est déterminé expérimentalement à l'aide de la méthode de point trouble les données de l'équilibre liquide-liquide du système pseudo-ternaire : Eau+1-Propanol+hexane+sel à $T= 298K$.

Les résultats obtenus sont analysés et utilisés pour calculer quelques grandeurs physiques tels que : le coefficient de partage (D) et la sélectivité (S).

Ce travail est présenté dans ce mémoire selon le plan suivant:

Une introduction générale qui donne une idée sur l'importance et l'intérêt du thème ;

Une revue bibliographique sur les aspects théoriques sur la thermodynamique des généralités sur le glycérol est présentée dans le chapitre 1.

Dans le troisième chapitre subdivise en deux parties, dans la première partie nous avons présenté les principaux produits utilisés, le mode opératoire et la méthode d'analyse. Dans la deuxième partie nous avons présenté les résultats obtenus ainsi leurs discussions.

Finalement, le travail est terminé par une conclusion générale.

I. 1 Introduction

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une technique physicochimique de séparation et de concentration des composés ou des éléments chimiques. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant encore appelée solvant. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, tels que [1,2] :

- La séparation des constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques),
- La séparation azéotrope,
- La séparation des composés thermosensibles ou instables (antibiotiques),
- La concentration et la purification des solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

Les inconvénients d'une extraction liquide - liquide sont bien connus tel que la consommation d'énorme quantité de solvants organiques potentiellement toxiques, perte de solvants organiques et extractant (dans la phase aqueuse), la lenteur de la séparation des deux phases par décantation et/ou la formation d'émulsion stable[3].

I.2 Définitions :

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique c'est un procédé qui permet la séparation de un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré.

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour :

- La séparation de constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation azéotrope.
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (antibiotiques) .

- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation[4].

I.3 Principe de l'extraction liquide-liquide :

L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide L_0 vers un autre liquide non miscible S_0 (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (L et S) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichit en soluté et est alors appelé extrait (E), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R). La solution initiale L_0 et le solvant pur S_0 sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté généralement, la densité des deux phases liquides sortantes sont différentes et peuvent donc être séparées par décantation. Ces deux étapes sont réalisées dans un bac mélangeur décanteur. La durée d'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté de la phase aqueuse vers la phase organique pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de la décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles[5].

I.4 Les paramètres caractérisant l'efficacité de l'extraction liquide-liquide

Certains paramètres sont souvent utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction. Tout d'abord les concentrations du soluté à l'équilibre sont calculées par l'équation bilan :

$$c_{in}v_{in} = cv + \bar{c}\bar{v} \quad (\text{I.1})$$

Où c_{in} : Concentration initiale en soluté ($mol. L^{-1}$)

v_{in} : Volume de la phase aqueuse initiale (L)

C : Concentration en soluté dans la phase aqueuse à l'équilibre ($mol. L^{-1}$)

V : Volume de la phase aqueuse à l'équilibre (L)

\bar{C} : Concentration en soluté dans la phase organique à l'équilibre ($mol. L^{-1}$)

\bar{V} : Volume de la phase organique à l'équilibre (L)

On définit alors les différents paramètres : le coefficient de distribution, la sélectivité, le facteur de séparation et la pureté[6].

I.4.1 Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution (D) se définit comme un paramètre expérimental. Il exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires) d'un soluté entre les deux phases lorsque l'équilibre est réalisé ; à une température donnée.

Il est donné par la relation :

$$D = C_{M\ org} / C_{M\ aq} = (m_i - m_f) / m_f \cdot V_{aq} / V_{org} \quad (\text{I.2})$$

Où :

C_M : La concentration du métal M ,

m_i et m_f : les masses initiale et finale du métal M dans la phase aqueuse,

V_{aq} et V_{org} : les volumes de la phase aqueuse et organique respectivement.

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs: nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant.

I.4.2 Facteur de séparation

Le facteur de séparation (α_{MN}) de deux éléments (M et N) est défini par le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions [7] :

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N \quad (\text{I.3})$$

I.4.3 Sélectivité :

On appelle sélectivité la variation de la concentration en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant. Elle est obtenue de la même façon que le coefficient de distribution remplaçant les concentrations y_B et x_B par les concentrations des phases sans solvant Y_B et X_B , ces concentrations sont exprimées comme suit :

$$Y_B = y_B / y_A + y_B \text{ et } X_B = x_B / x_A + x_B \quad (\text{I.4})$$

Ou plus simplement la sélectivité est le rapport des coefficients de distribution du soluté et de diluant.

$$S = \frac{Y_B / X_B}{Y_A / X_A} \quad (\text{I.5})$$

- ❖ Le solvant est sélectif pour le constituant B (l'extrait s'enrichit en soluté) si : $Y_B X_B > Y_A X_A$ donc $S > 1$.
- ❖ Le solvant est sélectif pour le constituant A (le raffinat s'enrichit en soluté) si : $Y_B X_B < Y_A X_A$ donc $S < 1$.

La courbe de sélectivité traduit la relation entre la teneur en soluté d'un extrait et un raffinat en équilibre, hors solvant [8].

I.5 Critère de choix de solvant :

La plupart des solvants organiques non miscibles à l'eau utilisés en extraction liquide-liquide ont une constante diélectrique (ϵ) faible ($\epsilon < 15$). Dans ces solvants la dissociation ionique est peu prononcée et les espèces stables sont surtout les molécules neutres et les agrégats d'ions (paires d'ions par exemple). L'ensemble de ces caractéristiques (choix du solvant, les extractants utilisés) constitue le système d'extraction. De nombreuses classifications rigoureuses des systèmes ont été proposées [9,10].

Lors de la séparation par extraction liquide-liquide, il est primordial de déterminer le solvant le plus approprié. Ce choix affectera de façon notable la rentabilité du procédé.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont sélectionné un grand nombre de composés chimiques qui présentent un pouvoir extractant. Souvent ce sont les hydrocarbures d'amines et les composés organophosphorés qui, en raison de leur fort pouvoir extractant peuvent être utilisés seuls ou mélangés avec d'autres composés.

L'extractant doit assurer un compromis entre des caractéristiques physico-chimiques et des aspects technico-économiques :

- L'extractant doit assurer une bonne sélectivité.
- Il devra être capable de donner un coefficient de distribution le plus élevé possible, afin qu'il y ait une extraction efficace du soluté.
- Pour assurer une bonne décantation, il est nécessaire que la différence des masses volumiques entre les deux phases soit supérieure à 10%. Une différence importante favorise la vitesse de décantation.

Pour réaliser de bonnes conditions de séparation, l'extractant devrait donc présenter une combinaison optimale de toutes les propriétés énoncées ci-dessus. En pratique, on ne peut résoudre le problème que si l'on considère seulement les plus importantes de ces propriétés [11].

I.5.1 Efficacité de solvant :

L'extraction liquide-liquide peut être exprimée par son efficacité ou le taux de métal extrait.

$$E\% = 100 \frac{C_{\bar{M}}V_{\bar{M}}}{C_{\bar{M}}V_{\bar{M}} + C_MV_M} = 100 \frac{D}{D + (V_M + V_{\bar{M}})} \quad (\text{I.6})$$

L'efficacité E met en évidence le rapport des phases organique et aqueuse.

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V_M = V_{\bar{M}}$). [12]

$$E\% = 100 \frac{D}{D + 1} \quad (\text{I.7})$$

I.5.2. Régénération du solvant :

La nécessaire régénération du solvant pour sa réutilisation est généralement obtenue par distillation. Dans ce cas il faut que l'un des constituants (le solvant ou le soluté dans l'extrait) soit beaucoup plus volatil de manière à réduire les coûts énergétiques de la séparation. Ainsi si le solvant est le constituant le plus volatil, il faut que sa chaleur latente de vaporisation soit faible[13].

I.5.3. Propriétés physico-chimique :

- Point d'ébullition plus élevé que celui des composants de la charge afin permettre sa récupération et son recyclage.
- Faible tension de vapeur pour éviter un équipement haute pression.

I.5.4. Propriétés environnementales :

- Non toxique pour l'environnement et la sécurité.
- Non polluant[14].

I.5.5. Coût du solvant :

La conception d'une unité d'extraction liquide-liquide passe par des choix concernant : la phase d'alimentation, la phase solvant, les contacteurs liquide-liquide et les conditions opératoires. Outre ces choix, l'économie d'un procédé industriel est fonction du coût des traitements subis par les phases en amont et en aval de l'unité d'extraction. L'optimisation du coût du produit fini doit donc prendre en compte l'intégration fonctionnelle de l'unité d'extraction liquide-liquide dans le procédé de l'usine.

Du fait de la grande diversité des systèmes industriels, la décomposition des coûts de production diffère largement d'un cas à l'autre. Pour des matières premières diluées (cuivre ou uranium), le conditionnement des solutions d'alimentation représentera la majeure partie des dépenses, de même que les pertes d'un solvant cher (chélates), alors que ces coûts seront minimales pour des matières premières concentrées (raffinage de l'uranium) et un solvant meilleur marché (alkyl phosphates). Les coûts d'obtention de différents métaux, pour des unités traitant le même débit d'alimentation ($25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) ont été comparés[15].

- ❖ Une large gamme de solvant est utilisée dans les opérations d'extraction tout particulièrement dans l'industrie. Evidemment, le coût du solvant doit être bas pour rentabiliser l'investissement utilisé.

Les pertes de solvant causées par les fuites dans les équipements entraînent une grande décomposition imprévue et une récupération déficiente du solvant des produits. Ces pertes peuvent être appréciables et l'utilisation d'un solvant cher rend le processus d'extraction non faisable[16].

I.6. Critères de choix du diluant :

Les extractants purs présentent généralement des caractéristiques physicochimiques défavorables pour être utilisés directement dans un procédé d'extraction. Souvent, ils possèdent une viscosité et une tension inter faciale assez importantes, ou une masse volumique voisine de celle de l'eau. Ces extractants sont alors combinés à des composés organiques qui permettent d'améliorer les propriétés du mélange, en réduisant la viscosité et la densité.

Les diluants jouent un rôle important au niveau du transfert du soluté entre les phases et notamment agir sur la cinétique d'extraction. On distingue deux types de diluants :

- ❖ Diluants inertes (diluants).
- ❖ Diluants actifs (modificateurs).

Les diluants inertes sont utilisés pour modifier les propriétés physiques du système d'extraction, sans toucher au mécanisme d'extraction. Les composés souvent utilisés sont des alcanes à longue chaîne carbonée comme le : n-décane, n-heptane, n-hexane ou des composés cycliques comme le : xylène, toluène, lesquels sont des diluants non polaires.

D'autre part les diluants inertes comme le : kérosène, benzène, paraffines à longue chaîne limitent la capacité du solvant.

Par contre, les diluants actifs augmentent la capacité de l'extractant et empêchent l'obtention d'une deuxième phase organique en solubilisant le produit de la réaction extractant-soluté. Les diluants actifs les plus souvent utilisés sont des composés organiques polaires, donneurs et accepteurs de protons comme les alcools à longue chaîne, les cétones, les esters et les composés organophosphorés.

Dans la formation des complexes acide-extractant, les diluants actifs donnent des interactions chimiques plus fortes que les diluants inertes et ils participent à la formation de liaison hydrogène.

Les principales qualités requises pour un diluant sont les suivantes :

- Une solubilité dans la phase aqueuse la plus faible possible.
- Un point éclair élevé (supérieur à 60°C) et une faible tension de vapeur dans les conditions d'emploi.
- Une différence de masse volumique avec la solution aqueuse d'au moins $120\text{kg}/\text{m}^3$ [11].

I.7. Les avantages de l'extraction liquide – liquide :

Grande capacité de production pour une consommation d'énergie réduite ; exemple : séparation par affini qui eso /aromatique dans l'industrie pétrolière.

Sélectivité, en particulier quand d'autre procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie) : par exemple, cas de production de Pyridine anhydre.

Des produits thermosensibles peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple, production de vitamines)

Cas de produits lourds et très dilués, et en particulier pour des solutions aqueuses ; dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple d'élimination du phénol dans des effluents aqueux.

- nécessité grands volumes de solvants
- le solvant doit être miscible avec l'eau difficile à automatiser[18].

I.8. Applications de l'extraction dans l'industrie :

Bon nombre d'applications industrielles en chimie minérale et en chimie organique sont décrites en détail dans de nombreux ouvrages généraux.

I.8.1. Applications en chimie minérale :

L'essor industriel des procédés d'extraction par solvant en chimie minérale a pour origine le besoin de l'industrie nucléaire en sels de grande pureté. La première unité américaine de raffinage de l'uranium, en 1942, a utilisé l'éther éthylique, remplacé ensuite par le méthyl isobutylcétone (MIBK) et enfin par le TBP. D'autres installations ont réalisé la séparation et la purification du plutonium à partir des combustibles irradiés (procédé PUREX) et préparation de matériaux annexes (séparation zirconium – Hafnium et niobium – tantale).

En 1956, la première usine de concentration d'uranium, à partir de liqueurs sulfuriques de lixiviation des minerais, a été mise en service. Une vingtaine d'usines construites entre 1956 et 1960 ont mis en œuvre les nouveaux complexants (alkyl phosphates et aminés) étudiés pour l'industrie nucléaire : procédés Amex, D'apex, Bufflex et Purlex.

I.8.2. Applications en chimie organique :

En chimie organique, l'extraction liquide-liquide a trouvé des applications nombreuses et importantes, tant du point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries agroalimentaires et pharmaceutiques, récupération de polluants dans les effluents):

- Séparation des hydrocarbures aromatiques aliphatiques
- Raffinage des huiles de graissage.

- Séparation de l'acide acétique des acides obtenus par oxydation catalytique de coupes pétrolières.
- Séparation des isomères du xylène.
- Traitement d'effluents : récupération de phénol ou de colorants azoïques par exemple [19].

II.9. Diagrammes de phase ternaire :

La présence des trois constituants dans le mélange liquide, le soluté C et les deux constituants A et B , nous conduit à adopter une présentation graphique au moyen des triangles équilatéraux.

Chaque sommet représente un constituant pur A, B ou C . Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0 % et 100 %) $A - B$, $B - C$, $A - C$. Chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire $A - B - C$.

Il s'agit donc de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que $\% A + \% B + \% C = 100 \%$. La figure (I.1) rappelle les règles de lecture du diagramme.

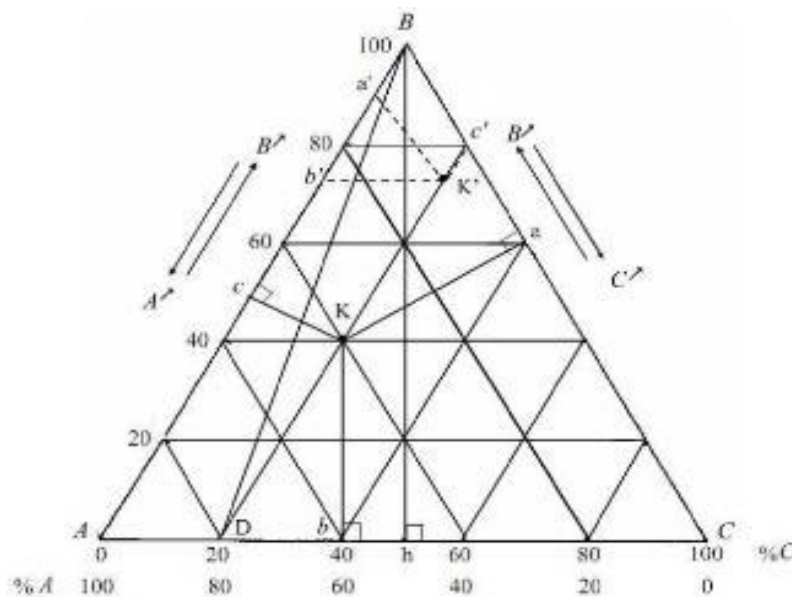


Figure I.1 : Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Les propriétés des triangles permettent d'effectuer la lecture des concentrations différentes manières (figure I.1) :

- Pour un mélange ternaire K , la somme des distances perpendiculaires aux côtés $Ka + Kb + Kc$ est égale à la longueur de la hauteur Ch du triangle ABC .

La hauteur Ch représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100 % desorte que l'on peut lire sur le diagramme.

$$\% A = Ka = 40 \% A$$

$$\% B = Kb = 20 \% B$$

$$\% C = Kc = 40 \% C$$

$$\text{Soit } Ch = 100 \% = Ka + Kb + Kc = 1$$

Chaque longueur de segment perpendiculaire à un côté représente le pourcentage du constituants du sommet opposé à ce côté.

- On peut également obtenir les concentrations d'un mélange ternaire K' en traçant les parallèles à chaque côté du triangle. La somme des trois segments obtenus sur les côtés du triangle $Ca' + Cb' + Ac'$ est égale à la longueur du côté CA du triangle ABC : $CA = Ca' + a'c' + c'A$, soit $CA = CB = AB = 100 \% = Ca' + Cb' + Ac'$ et les fractions de chaque constituant sont :

$$\% A = Ca' = 10 \% A$$

$$\% B = Cb' = 20 \% B$$

$$\% C = Ac' = 70 \% C$$

- Le point D représente un binaire contenant 80 % de A et 20 % de B . Si à ce binaire on rajoute le constituant C pour obtenir un ternaire, le point représentatif de la composition de ce ternaire se trouvera sur la droite DC . Lorsque la quantité de C augmentera, le point représentant le ternaire se trouvera de plus en plus proche de C . En tout point de la droite la proportion A/B restera inchangée et égale à 4.

L'unité utilisée pour indiquer la proportion des différents constituants peut être un pourcentage molaire, un pourcentage massique... [20].

Références bibliographiques citées dans le chapitre I

- [1] G. Cote, Extraction liquide-liquide Techniques de l'Ingénieur, J 2760.
- [2] J.M. Coulson, J.F. Richardson, Chemical Engineering, vol [[2,3]] ^rd Edition, 1977, p 585.
- [3] R.J. Dean, Extraction techniques in analytical sciences, 1^{ère} édition, UK, 2009.
- [4] Lo, T.C.; Baird M.H.I., and Hanson, C., Handbook of solvent extraction, John Wiley & Sons, New York, NY USA, 1983.
- [5] J. P. Simonin "Cinétique de passage de soluté à une interface liquide-liquide", « lettre des sciences chimique N°64 », (1998).
- [6] Raynie de. Extraction. Encyclopedia of separation Science, vol1, P 118-128, 2000. Academic Press (a Hartcourt Science and Technology Company).
- [7] I. Katsutoshi, B. Yashinari, Y. Kazuharu, Solvent extraction equilibrium of zinc with acidic organophosphorus compounds from aqueous solutions, Solvent Extr. Ion Exch. 6 (3), (1988), 381- 392.
- [8] W.-J. Lin, J.D. Seader, T.L. Wayburn, Aiche J. 33 (1987) 886–897.
- [9] Bernard Veynachter et Pascal Pottier, centrifugation et décantation, techniques de l'ingénieur, F2730, Mars 2007.
- [10] Michel Robatel et Philippe Borel, Centrifugation, généralités. Théorie. Techniques de l'ingénieur, A5550, Mai 1989.
- [11] Djellouli della Siham «Extraction et separation des acides laquide et tartrique
- [12] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed. Masson, Tome 1, p.139-195, 1993.
- [13] Jimmy L. Humphrey George E. Keller II., Procédés de séparation techniques, sélection, dimensionnement, Dunod, Paris, 2001.
- [14] Jean pierre WAUQUIER, 1998, Le raffinage du pétrole : Procédés de séparation, Technip, Paris, P. 363-431-437.
- [15] Ritcey (G.) et Ashbrook (A.). – Solvent extraction - principles and applications to process metallurgy. Elsevier (1979).
- [16] I.Belaid, Mémoire de Magister, Université d'Ourgia, 8Avril 2001.
- [17] Tinoco ,Sauer ,Wang & Puglisi, Physical Chemistry Prentice Hall2002.
- [18] Gerard Cote physico _chimique des procédés J2760, F, S.

[19] A. Merzougui, « Etude Expérimentale Et Prédictive de L'équilibre Liquide- Liquide du Système Ternaire n-Heptane+ Toluène+ Aniline », Thèse De Magister Option Génie Chimique de Université Biskra 2009.

II.1. l'effet de sel :

L'addition d'un électrolyte (sel) dans une solution aqueuse contenant un non électrolyte (soluté) peut provoquer un changement de la solubilité de ce dernier, ce phénomène est connu comme l'effet du sel « *salting-effect* ». Ainsi, il peut y avoir une augmentation ou une diminution de la solubilité du non-électrolyte avec l'augmentation des concentrations du sel ajouté. Cette augmentation ou diminution sont connues sous le nom de l'effet « *salting-in* » et l'effet « *salting-out* », respectivement [1]. Mathématiquement, l'influence de l'électrolyte sur la solubilité d'un non-électrolyte peut être exprimée par l'équation physique suivante qui est généralement connue sous le nom d'équation de Setschenow:

$$\log \frac{s_0}{s} = \log f_c = k c_s \quad \text{II-1}$$

s_0 : les solubilités du non-électrolyte dans l'eau.

S : l'électrolyte dans la solution.

f_c : Le coefficient d'activité (exprimé en unités de concentration).

c_s : La concentration de l'électrolyte (en mol/L).

k : La constante du sel.

Une valeur positive pour cette constante indique le « *salting-out* », et une valeur négative indique le « *salting-in* ». Puisque s_0 est constante dans la solution aqueuse, l'équation (II.1) représente que la quantité de l'électrolyte ajouté est directement proportionnelle à la quantité de non-électrolyte précipitée et vice versa.

Des études initiales par **Bronsted** ont montré la valeur numérique de la constante du sel (k), qu'elle être égale au produit de ses composants cationique et anionique, mais plus tard, le travail de **Larsson et Gross** a prouvé que cette constante être:

$$k = k^+ + k^- \quad \text{II-2}$$

Où : k^+ et k^- sont les constantes cationique et anionique du sel, respectivement.

Puisque les différents cations et anions ont des constantes du sel différentes, leurs combinaisons (tel que les différents sels) sont différenciées selon leurs propensions pour provoquer l'effet « *salting-out* ». Ceci est dû à leur structure variable, leur taille, leur densité, hydratation et le constant diélectrique (également connu comme la polarisabilité) des sels.

L'efficacité de quelques cations communs comme des agents de « *salting-out* » est: sodium > potassium > lithium > barium > rubidium > calcium > nickel > cobalt >

Pour les anions est : hydroxyde> sulfate et carbonate> chlorate> bromate> chlorure> acétate>.....

Il doit noter que l'équation du **Settschenow** tient compte seulement pour des solutions contenant des concentrations élevées d'électrolyte [1,2].

II.1.1.signification générale de l'effet "salting out" :

La présence d'un sel ou un soluté non volatile dans un mélange de solvants peut considérablement modifier sa composition d'équilibre liquide-liquide. Introduit forces ioniques qui affectant l'équilibre, si un électrolyte est ajouté à l'eau, il est généralement constaté que la solubilité d'un non électrolyte dans la solution ionique ainsi formée est inférieure à celle de l'eau pure .cela signifie que la solubilité diminue ceci est connu comme « salting out » effet.

Le terme « salting out » est utilisé depuis si le sel est ajouté à une solution saturée d'un non électrolyte dans de l'eau, le résultat est d'amener le non électrolyte hors de la solution.

Cet effet de « salting out » ne se limite pas à diluer 3 solution ou solutions de substance non polaires.

Celui-ci sel peut être « salting out » par un autre et colloïdes substances polaires ont tendance à être « salting out » plutôt moins facilement que les substances sur-polaires. [3]

II.2.theorie de l'effet de sel :

Ces phénomènes de « Salting-out » et de "Salting-in" décrits ci-dessus peuvent être expliqués sur la base de diverses théories telles que la théorie d'hydratation ou Il y a accord général solvation, la théorie électrostatique, et le concept interne de pression.il y a accord général sur les phénomènes physiques responsables de l'effet de sel[4].

II.2.1.theorie d'hydratation :

D'après Rothmund[5] le « salting out » serait dû à une attraction préférentielle entre les ions et les molécules d'eau selon le concept que chaque ion est entouré de molécules d'eau et n'a pas d'effet sur les propriétés solvants du reste de l'eau. Ceci signifie que les nombres d'hydratation déduits des expériences de « salting out » seront indépendants de la nature du non -électrolyte, ce qui n'est pas vrai. De plus, l'hypothèse de Rothmund ne permet pas d'expliquer le « salting in ».

Kruyt et Robinson [6] ont introduit l'idée que les effets de sel pour différents non électrolytes pourraient croître du fait que les dipôles de l'eau de la couche d'hydratation sont orientés autour de l'ion. On peut concevoir une orientation préférentielle des molécules d'eau autour d'un non-électrolyte polaire. Les ions d'un même signe auront tendance à augmenter la solubilité du non-électrolyte, ceux de signe opposé qui orientent les molécules d'eau défavorablement, augmentent l'effet de « salting out ».

Ce modèle ne peut aider à expliquer les variations dans les effets des différents sels sur les solutés non polaires, mais permet d'expliquer quelques effets relatifs dans le cas d'une série de solutés polaires

II.2.2.theorie électrostatique :

La théorie électrostatique qui considère seulement l'action des forces coulombiennes et omet d'autres facteurs, a été utilisée par Debye et Macaulay[7] pour calculer l'énergie libre partielle d'une molécule relativement au solvant pur. En raison de la simplification et des approximations faites dans sa dérivation, l'équation de Debye – McAulay est limitée et peut être considérée seulement comme première approximation. Butler[8] ont utilisé un modèle similairement simplifié et ont obtenu une équation pratiquement identique à celle de Debye et McAulay de plus Debye et Harned[9-10]tenant compte de l'hétérogénéité du mélange de l'eau et du corps dissous neutre, ont exprimé toute l'énergie libre du système, y compris la contribution due au champ de l'ion, en fonction de la distance de l'ion.

Les forces d'interaction entre un ion et une molécule neutre sont également des forces de courte distance. Des limites additionnelles d'interaction du type de London ou de être considérées et impliquer la polarisation des ions de sel, par les van Der Waals doivent molécules de solvants, et des molécules de corps dissous de non électrolytes, aussi bien que les champs de force spéciale provenant de tous les dipôles composants qui peuvent être présents. ils peuvent être des forces électrostatiques entre les dipôles permanents, des forces d'induction entre les dipôles permanents et les dipôles induits, ou bien des forces de dispersion entre les molécules non polaires, etc.[11].

Les théories électrostatiques expliquent les effets de sel sur la base du changement de la constante diélectrique de la solution. Debye et Mc Aulay[6], Butler [7] et Debye [8] ont dérivé des équations pour le calcul du coefficient d'activité des non électrolytes dans les solutions diluées de sel. D'après leurs équations, le « Salting-out » aura lieu si la constante diélectrique de la solution du non électrolyte est inférieure à celle de l'eau, dans le cas

contraire c'est le « Salting-in ». D'après aussi ces équations, le logarithme du coefficient d'activité du non – électrolyte est une fonction linéaire de la concentration ionique.

II.2.3.theorie de pression interne :

Selon le concept de pression interne proposé par Tamman[12] et appliqué par McDevit et Long [13] une explication peut être donnée par la contraction du volume total lorsqu'un sel est ajouté. En d'autres termes c'est une compression du solvant qui cause un désordre dans les couches de solvation rendant leur formation assez difficile autour des molécules du constituant non électrolyte, engendrant un 'Salting-out'. Inversement, une augmentation du volume total, due à l'addition d'un sel donnerait un 'Salting-in'.

II.3.la solvation dans les solutions aqueuses des sels :

Les solides se dissolvent dans un solvant lorsque leurs molécules ou leurs ions sont attirés par les molécules du solvant et se séparent du cristal.

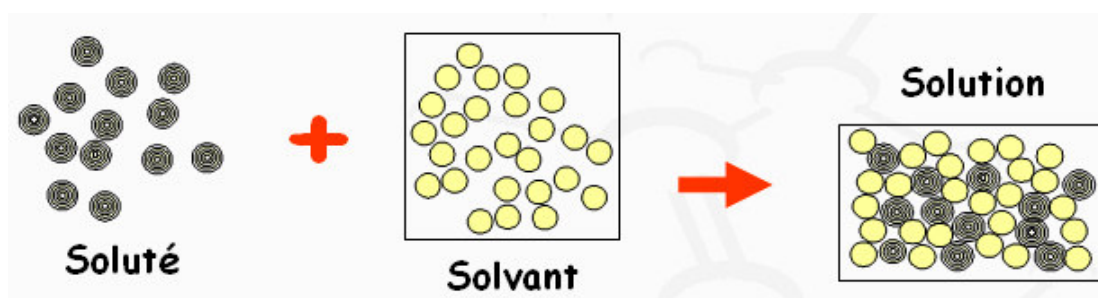


Figure II-1 : réaction soluté solvant

Les interactions existant en solution entre les molécules ou les ions séparés du solide et les molécules du solvant stabilisent le soluté en entourant chaque particule d'une sphère de molécules de solvant. Ce processus est appelé solvation.

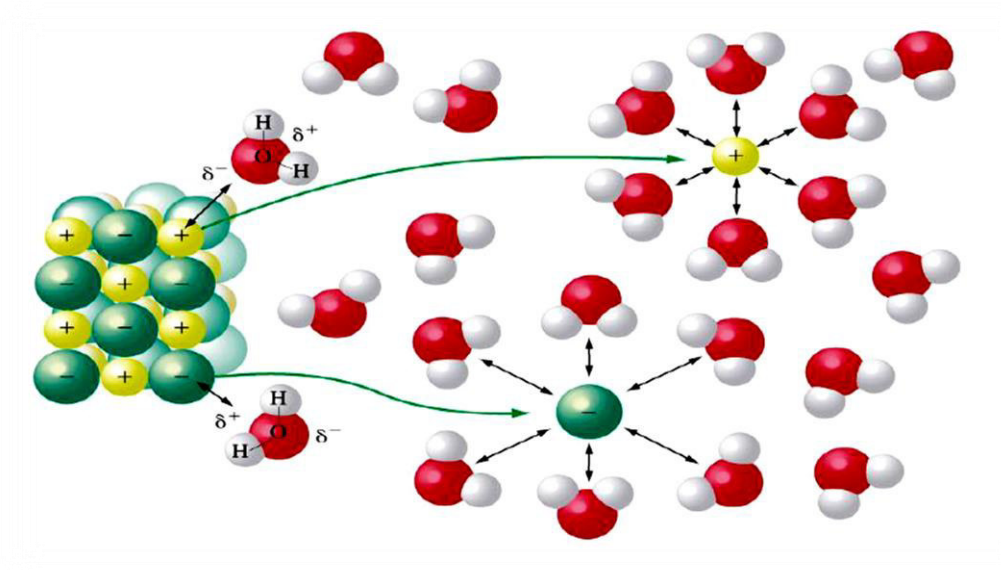


Figure II-2 : Phénomène de la solvation d'un solide

Grâce à sa polarité, l'eau est un excellent solvant. Quand un composé ionique ou polaire pénètre dans l'eau, il est entouré de molécules d'eau. La relative petite taille de ces molécules d'eau fait que plusieurs d'entre elles entourent la molécule de soluté. Les sites négatifs de l'eau attirent les régions positivement chargées du soluté, et vice versa pour les sites positifs.

L'eau fait un excellent écran aux interactions électriques et dissocie donc facilement les ions. Les figures (II-3 et II-4) est un schéma explicite du phénomène de la solvation des ions dans l'eau, où on voit bien les liaisons entre l'ion et les molécules d'eau, ainsi que les liaisons hydrogènes créés entre les molécules du solvant.

Les cavités d'hydratation sont également représentées et qui ne sont d'autres que les différentes couches de solvation.

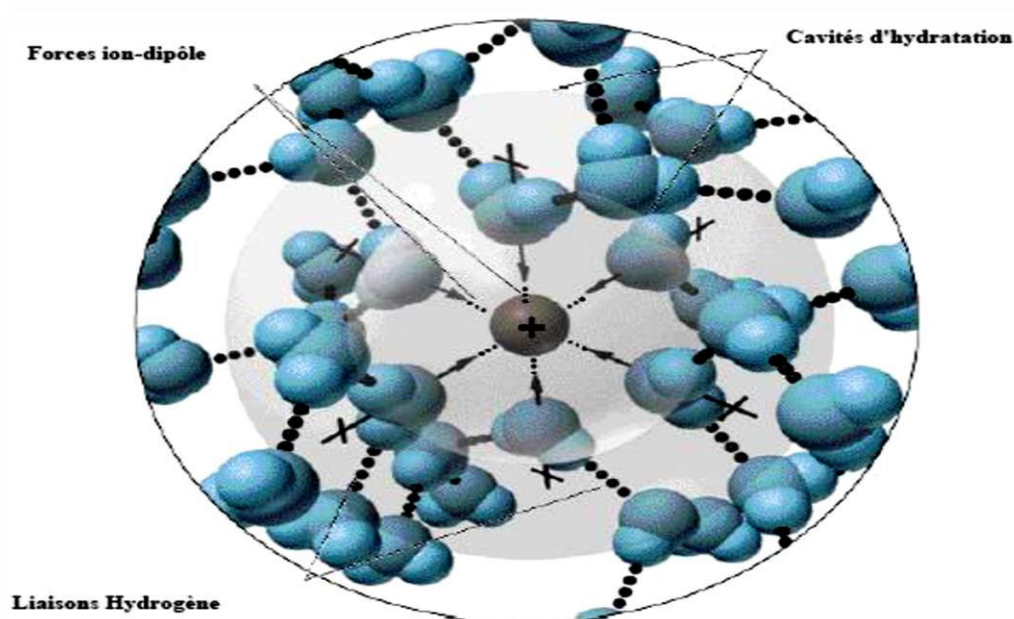


Figure II-3 : Phénomène de la solvatation de l'eau avec un cation

La structure des molécules autour d'un ion est différente pour le cation ou l'anion. Le cation attire les molécules d'eau par leur partie négative (c'est à dire par l'oxygène), tandis que l'anion les attire par leur partie positive (c'est à dire hydrogène).

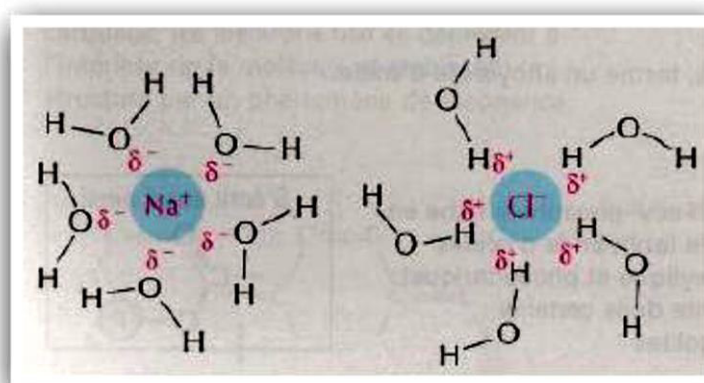


Figure II-4 : Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl)

La configuration microscopique des ions dans une solution aqueuse a permis de montrer que les molécules d'eau approchent les cations par leurs atomes d'oxygène, tandis qu'elles approchent les anions par leurs atomes d'hydrogène. La solvatation est d'autant plus importante que les ions sont grands, ayant ainsi un effet sur la structure de la solution, mais également sur leur diffusion. Hribar et *al* [14] ont pu obtenir des résultats qui sont

qualitativement en accord avec les données de la littérature. Ils ont montré que l'effet des cations est plus important que l'effet des anions sur la structure de l'eau autour d'eux.

Références bibliographiques citées dans le chapitre II

- [1] Yiping Tang, Zongcheng Li, Yigui Li, 1. Salting effect in partially miscible systems of n-butanol-water and butanone-water 2. An extended Setschenow equation and its application, *Fluid Phase Equilibria* 105 (1995) 241-258.
- [2] Mahendra Kumar Khuntia (Roll No.10400042D)/Jyoti Ranjan Swain (Roll No.10300043) Salt Effect On Liquid Liquid Equilibrium For Ternary System Water +1-Propanol +Ethyl Acetate /Session: 2006-07
- [3] Albright, P.S.; Williams, J.W., *Trans. Faraday Soc.* 1937, 33,247.
- [4] V. Rothmund. *Z.Physk.Chem.Stoechiom. Verwandtschaftsl.* 33 (1900) 401.
- [5] H.R. Kruyt, C. Robinson, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* , 29 (1926),1244.
- [6] Debye, P.; McAulay, J. *Phys. Z.* 1925, 26, 22.
- [7] Buter, J. A.V.J. *Phys. Chem.* 1929, 33, 1015.
- [8] Debye, P.Z. *Phys Chem.,Stoechiom.Verwandtschaftsl.*1927, 130, 56.
- [9] Harned, Cf. H.S.; Owen, B.B. *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions.* Reinhold: New YORK, 1950
- [10] Prausnitz, J.M., *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*, Pearson Education, 1998.
- [11] Hall 1969.Tammann, G. Z.; *Anorg. Allg. Chem.*; Cf. ref 13. 1926,158, 25
- [12] McDevit, W.F.; Long,F. A. *J.Am. Chm. Soc* 1952,74,1773.
- [13] Lee, S.H., Rasaiah, J. C.; *Molecular dynamics simulation of ion mobility. J. Phys. Chem,* 100.1996.
- [14] Hribar, B.; Southall, N.T.; Vlachy, V.; Dill, K.A. *How Ions Affect the Structure of Water.* *Am. Chem. Soc.* 2002, 124.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire de fin d'études, des mesures expérimentales ont été effectuées pour comprendre le comportement de sel (NaCl) sur l'équilibre entre phases liquides du système ternaire (Eau+1-Propanol+Hexane) à $T = 298\text{K}$.

Les mesures expérimentales des données d'équilibres liquide-liquide est très importante au niveau de l'étude d'équilibre thermodynamique car elles permettent ; d'optimiser le fonctionnement des procédés impliqués. Le calcul des paramètres a suivi de l'extraction liquide-liquide (facteur de séparation, facteur coefficient de distribution) montre que la meilleure extraction est obtenu avec concentration de NaCl égale à 15%. Pour cela nous avons pu remarquer, lorsqu'on augmente le pourcentage de sel (NaCl) dans la solution saline, l'équilibre entre phases est modifié en faveur de la phase extrait et le « Salting-out » dans le cas de concentration de NaCl égale à 15% est le plus important que les autres concentrations de NaCl.

D'après ce travail de fin d'études, nous avons pu aussi constater que la détermination expérimentale des données d'équilibre liquide-liquide n'est pas toujours facile, et donc il serait très important d'orienter le travail vers l'estimation des paramètres d'interaction binaires pour les systèmes électrolytes.